

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: NAKAHARA, Kenji et al.

Serial No.: Herewith

Group Art Unit: TBD

Filed: Herewith

Examiner: TBD

Title: PROCESS FOR RECOVERY OF SUBLIMING SUBSTANCE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Patent Application
Commission for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

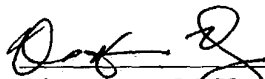
Dear Sir:

Enclosed is a certified copy of Japanese Priority Document No. 2002-225576 for the above-described application. Accordingly, the claim for priority under 35 U.S.C. § 119 is satisfied.

It is believed that no fee is required. If any additional fees are required, the Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 13-2165.

Respectfully submitted,

Dated: 7/16/03



Diane Dunn McKay
Reg. No. 34,586
Attorney for Applicant

MATHEWS, COLLINS, SHEPHERD & MCKAY, P.A.
100 Thanet Circle, Suite 306
Princeton, NJ 08540
Tel: 609 924 8555
Fax: 609 924 3036

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-225576

[ST.10/C]:

[JP2002-225576]

出 願 人

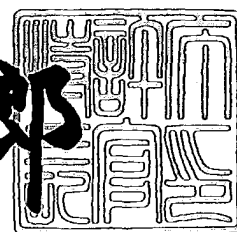
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3039245

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P0604

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07D493/04

【発明の名称】 昇華性物質の回収方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 中原 健二

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 高橋 典

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 昇華性物質の回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 昇華性物質含有ガスから該昇華性物質を結晶として析出・回収する工程において、結晶析出面の温度を結晶析出時の温度よりも下げる冷却操作と該析出面の温度を結晶析出時の温度より上げる昇温操作とを組み合わせることを特徴とする昇華性物質の回収方法。

【請求項 2】 前記温度の下げ幅は 1 5℃以上である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記温度の上げ幅は 1 5℃以上である請求項 1 または請求項 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、昇華性物質の回収方法に関し、より詳しくは、気相接触酸化法によって製造された昇華性物質を回収する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

無水ピロメリット酸は昇華性物質であり、主にポイミド樹脂などの耐熱性高分子の原料として、またエポキシ樹脂の硬化剤として有用である。

【0 0 0 3】

そのような無水ピロメリット酸を高純度で生産する方法としては、特開平 1 0 - 2 6 5 4 7 4 には、無水ピロメリット酸の結晶析出面を備えた縦型回収器内に無水ピロメリット酸含有ガスを導入し、該無水ピロメリット酸を上記結晶析出面上に結晶として析出させた後に、該結晶析出面の温度を 2 1 0℃～2 6 0℃に加熱することにより、前記結晶析出面から前記結晶を剥離・落下させる回収方法が記載されている。

【0 0 0 4】

また、特開平 1 0 - 2 7 9 5 2 2 には、無水ピロメリット酸を上記結晶析出面上に結晶として析出させた後に、該結晶析出面の温度を結晶析出面時の温度より

も下げることにより、前記結晶析出面から前記結晶を剥離・落下させる回収方法が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本来、ガス状の物質を固体で捕集する場合、捕集温度が低いほど、捕集効率は高い。しかし、従来は、捕集温度を下げれば、結晶が着色するとともに、結晶が捕集面に付着しやすくなり、捕集温度が低ければ低いほど、より緻密な結晶となり、結晶捕集面に強固に付着し、結晶は結晶面から剥離し難くなる、などの問題があった。そのため、従来は、捕集効率が低い、製品に着色がなく、比較的回収しやすい高温で捕集が行われていた。

【0006】

そこで、本発明者らは、上記問題点について鋭意研究した結果、結晶析出面の温度を冷却または昇温する工程を組み合わせることにより、従来よりも低温で捕集した結晶でも十分に回収することができることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、昇華性物質含有ガスから該昇華性物質を結晶として析出・回収する工程において、結晶析出面の温度を結晶析出時の温度よりも下げる冷却操作と該析出面の温度を結晶析出時の温度より上げる昇温操作とを組み合わせることを特徴とする昇華性物質の回収方法、によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】

本明細書において、昇華性物質とは、結晶析出時の温度が200℃以上となる昇華性有機化合物、昇華性無機化合物および昇華性無機単体を意味する。具体的には無水ピロメリット酸、無水ナフタル酸、アントラキノン、テレフタル酸、フマル酸、ニコチン酸、メラミン、アラニン、フロログルシノール、フロラニル、クロラニル酸、バニリン酸、ヘキサメチレンテトラミンなどを例示できる。以下、無水ピロメリット酸を代表例として説明するが、これに限定されるものではない。

【0009】

無水ピロメリット酸を含有するガスは、無水ピロメリット酸を含んでいれば特に制限されることはないが、通常、デュレンなどを原料として接触気相酸化反応により得られた無水ピロメリット酸（PMDAと称することもある）を含むガスが好ましい。触媒としては公知のものを用いることができるが、たとえばバナジウムおよび銀を必須成分として含有し、かつ、バナジウムに対する銀の原子比が0.0001～0.2の範囲にある触媒を例示できる。

【0010】

本発明のPMDAの捕集方法および捕集装置について図1に基づいて説明する。図1は、本発明のPMDAに関する捕集装置の断面説明図である。図中の管は説明の明確性のため誇張されたものである。

【0011】

図1において、筒状容器からなる多管式捕集器1の下部には熱媒体を導入するため熱媒体入管2、同上部にはその導入した熱媒体を排出する熱媒体出管3が設けられており、多管式捕集器1内に設けられた冷却管（捕集管ともいう）5と冷却管5との間隙を熱媒体が通過するようになっている。また、多管式捕集器1の底部のコニカル部には、PMDA含有ガスを導入するためのガス導入管4 a bが設けられ、コニカル部の底部には析出した結晶を排出する結晶排出装置19が設けられている。PMDA含有ガスは、冷却管5内を通過するが、その際熱媒体により冷却され、結晶となり、冷却管5内壁に付着する。さらに、多管式捕集器1の上部には前記ガスの排出部20が設けられている。

【0012】

冷却管5の大きさは、多管式熱交換器の単位体積当たりの熱交換能力を高める目的から相対的に管径は小さく、直径25.4 mm程度のものが用いられているが、これよりも大口径（内径）のものをを用いることが好ましく、通常、100～500 mm、好ましくは150～400 mm、さらに好ましくは150～300 mmの範囲が望ましい。冷却管内径が100 mm未満の場合には、捕集した結晶を剥離回収することが困難となり好ましくない。他方、500 mmを越える場合には、冷却管の中心部の冷却効率が低いことからPMDAの捕集率が低下するた

め好ましくない。

【0013】

PMDA含有ガスが捕集管5を通過する平均速度は、PMDAを捕集できる速度であれば制限はされないが、通常、 $0.05 \sim 1 \text{ Nm/sec}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ Nm/sec}$ の範囲である。 0.05 Nm/sec 未満であれば捕集効率は高いが大きな装置が必要となり、経済的でなくなる。一方、 1 Nm/sec を越えると、捕集効率が低下してしまうため好ましくない。

【0014】

豎型多管式捕集器1において、冷却管5におけるPMDA含有ガスの通過方向は、上下いずれの方向でもよいが、結晶の析出・結晶成長のしやすさから、アップフローが好ましい。

【0015】

熱媒体は、PMDA含有ガスを冷却する目的で流すものであり、PMDA含有ガスの流れに対し、同方向でも対向方向でもよい。熱効率の観点から、PMDAガス流れと同方向で流すことが好ましい。また、熱媒体が通過する間隙を上下に二段に分け、設定温度の異なる二種類の熱媒体を用いて、冷却を行ってもよい。熱媒体について特に制限はなく、無機塩、油、熱水などが挙げられ、具体的には市販されているHTS、ダウサム、サームエスなどである。

【0016】

冷却管の内面である結晶析出面の温度を結晶析出時の温度よりも下げる冷却操作と該析出面の温度を結晶析出時の温度より上げる昇温操作との組み合わせには、以下の態様を挙げることができる。

- (1) 結晶析出時の温度から昇温後、冷却する方法、
- (2) 結晶析出時の温度から冷却後、昇温する方法を挙げることができる。

【0017】

さらに、(1)の方法において、さらに昇温してもよく、必要により、さらに冷却してもよい。同様に、(2)の方法においても、さらに冷却してもよく、必要により、さらに昇温してもよい。これらの操作を繰り返すことにより、回収率を向上させることができる。

【0018】

最初に、昇温操作の方法について説明する。

【0019】

図1に示した装置を用いて昇温を実施するにあたっては、PMDA含有ガスをガス導入管を通して多管式捕集器1内に導入し、熱媒体により所定温度に保持された冷却管5内面（結晶析出面ともいう）上にPMDAを結晶として析出させる。その後、前記熱媒体を該結晶析出時の温度よりも高温の熱媒体に切り返えて、該結晶析出面の温度を結晶析出時の温度よりも高くする。例えば所定温度を175℃とした場合、175℃よりも15℃以上、好ましくは20℃～150℃高い温度で昇温する。これは、15℃以下では結晶の昇華圧も小さく、十分な結晶剥離効果が得られないからである。こうした構成を採用することにより、前記結晶析出面からPMDA結晶を剥離・落下させて高純度のPMDAを回収できる。

【0020】

次に、結晶析出時の温度から冷却操作の方法について説明する。

【0021】

冷媒により所定温度に保持された冷却管内面または結晶析出面上にPMDAを結晶として析出させた後、前記冷媒を該結晶析出時の温度よりも低温の冷媒に切り返えて、該結晶析出面の温度を結晶析出時の温度よりも低くする。例えば、所定温度を170℃とした場合、170℃よりも15℃以上低い温度、好ましくは20℃～170℃低い温度で冷却する。冷媒も熱媒体の1種であるが、冷却目的であることを明確にするために、特に冷媒と称する。これは、15℃未満では、結晶析出面と結晶との温度に伴う伸縮差が小さくなって、結晶の結晶析出面からの剥離落下が難しくなるからである。こうした構成を採用することにより、結晶析出面を結晶との温度降下にもなう伸縮差によって、前記結晶析出面から結晶を剥離・落下させて高純度のPMDAが回収できる。

【0022】

結晶析出面からの結晶の剥離・落下を容易にするために、結晶析出面の温度降下速度を15℃/時間以上、好ましくは20～170℃/時間の範囲とするのが望ましい。結晶析出面の温度降下速度を15℃/時間以上とすることにより、析

出した結晶と前記結晶析出面との熱伝導度の違いによって、結果的にある時点で析出した結晶と前記結晶析出面との温度差が 15°C 以上となって、結晶が剥離・落下しやすい状態が得られるからである。

【0023】

また、結晶析出面と結晶との温度に伴う伸縮差を大きくするという観点から、結晶析出面の温度降下時における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以上となるように、結晶析出面の素材を選択することが好ましい。すなわち、前記熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ よりも小さくなると、温度に伴う結晶析出面と結晶との伸縮差が小さくなる。熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以上である素材としては、炭素鋼やステンレス鋼が挙げられ、例えばステンレス鋼を用いた場合に、 185°C から 50°C に温度降下させるような場合では、その熱膨張係数は、 $1.7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度である。

【0024】

また、昇温操作、冷却操作ともに、結晶析出面からの結晶の剥離・落下を容易にするために、結晶析出面や捕集器下部に備え付けられたコニカル状側壁には研磨処理を施すことも有効である。粗度として R_y (JIS B0691 1994) $= 9.4 (\mu\text{m})$ 、好ましくは $R_y = 5 (\mu\text{m})$ 、さらに好ましくは $R_y = 1 (\mu\text{m})$ となるように研磨処理を施したものが効果的である。研磨処理としては、パフ研磨や電解研磨などが挙げられる。また、結晶析出面に結晶の剥離・落下の障害になる部分がないことが好ましく、こうした観点から、結晶析出面を構成する冷却管を継目無管によることも有効である。

【0025】

さらに、結晶の剥離・落下の際に、結晶に振動または衝撃を付与する方法を、前記した不都合が発生しない程度で付随的に併用して、結晶を回収することを有効である。具体的には、バイブレーターやノッカーを用い、局所的な振動や衝撃を与える方法、多管式捕集器全体を振動させる方法、高圧流体（液またはガス）を吹き付けて結晶を剥離させる方法、スートブローを用いる方法などが挙げられる。その駆動方法も電気式、機械式、圧力式など、特に制限されるものではない。こうした構成を採用すれば、両者による結晶剥離作用が、同時に結晶に与えら

れ、結晶回収効率をより高めることができる。なお、本発明者らは、析出した結晶に音波による振動を与える方法を先に提案しているが、この方法を併用することも有効である。

【0026】

冷却管に付着したPMDA結晶の一部は自然に剥離して落下するが、剥離を促進するために、冷却管の存在する個所の捕集器外周部に振動または打撃装置6a、bを設けることが効果的である。打撃装置は間欠的に、または集中的に作動させることも可能であるが、結晶の自然落下を考慮すればある程度結晶が蓄積した後、集中的に行うことがエネルギー効率の点から好ましい。打撃装置の個数は捕集装置の大きさ、打撃効率にもよるが、通常、複数個設けることが好ましい。打撃装置の設置位置は特に限定されるものではないが、少なくとも一つは管板上に設置することが剥離効果を高める点から好ましい。さらに、昇温操作の場合、熱媒温度を捕集温度よりも高温にし（例えば、250℃）、十分な昇華圧が結晶析出面にかかった状態で打撃装置を作動させることが、捕集管に析出した結晶の剥離をより促進する上で効果的である。

【0027】

さらに、冷却温度を捕集時の温度よりも低温（例えば、30℃）、結晶と結晶析出面との熱膨張差を十分に与えた状態で、打撃装置を作動させることが、捕集管に析出した結晶の剥離をより促進する上で効果的である。

【0028】

一方、ガス排出部20より排出されるガスは一部PMDAを含んでおり、捕集器上部空間17で集合され、排ガス燃焼装置（図示せず）などで処理してガス中に含まれるPMDAなどの可燃性物質を燃焼する。排ガス燃焼に先立って、二次捕集を行ってPMDAの捕集を行うことも可能である。二次捕集には、サイクロン、バグフィルター、洗浄塔、濡れ塔など一般的に用いられる捕集装置を用いて捕集できる。

【0029】

以上、PMDA含有ガスの回収方法について説明したが、捕集器内に付着した結晶を回収する際にノッカー等の打撃・振動装置を用いた場合、PMDAガス濃

度、捕集器内部の粉塵濃度によってはガス・粉塵爆発の懸念があるため回収工程中は一時的に捕集器へのフィードを停止する必要がある。そこで、複数の多管式捕集器、例えば二つを用い、第1の多管式捕集器で捕集工程中に、第2の多管式捕集器で回収工程を行い、PMDAを連続して捕集、回収することが好ましい。具体的には、PMDA含有ガスの方向を分岐するバルブを設け、その後2以上の多管式捕集器と接続し、少なくとも1つの多管式捕集器で回収工程が行われている間に、その他の多管式捕集器で捕集工程を行うことにより、実施することができる。このような構成とすることにより、効率よく高純度のPMDAを回収することができる。

【0030】

【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明するが、本発明が実施例に限定して解釈されるものではない。

【0031】

(比較例1～2および実施例1～2)

五酸化バナジウムおよび二酸化チタンを主成分とする直径：5mmのペレット状触媒を、内径：1インチのステンレス鋼製反応管に充填し、デュレン濃度：20g/Nm³（空気1m³当たり）、空間速度5000Hr⁻¹、反応温度：385℃の条件で接触気相酸化し、無水ピロメリット酸を含有するガスを生成させた。このときのデュレンの転化率は99.8モル%、無水ピロメリット酸の選択率は65.0モル%であった。

【0032】

こうして得られた無水ピロメリット酸含有ガスを一旦235℃に冷却した後、熱媒体によって170℃に保った多管式捕集器に導入した。

【0033】

図1に本発明に用いた多管式捕集器の縦断面図を示す。図1において、無水ピロメリット酸を含有する反応生成ガスを、ガス導入管4a、4bより一定温度（170℃）に保ったステンレス鋼（SUS316）製多管式捕集器1内に導入し、無水ピロメリット酸を冷却管5の結晶析出面上に結晶として析出させた。

【0034】

48時間捕集した後、表1に示す各種温度条件で冷却・昇温操作を行い、同時に表1に示すエアノッカーによる打撃条件で、打撃装置6a、6bにより打撃を加え、冷却管5内部に析出した結晶を剥離・落下させて回収した。

【0035】

上記実験による結晶回収率、無水ピロメリット酸純度、製品外観を温度操作条件とともに表1に示す。

【0036】

【表1】

実験番号	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
操作条件	冷却	昇温	昇温→冷却	冷却→昇温→冷却
捕集時間(時間)	48	48	48	48
捕集温度(°C)	170	170	170	170
昇降温度(°C) (時間)	170→50 (2hr)	170→230 (1hr)	170→230→50 (1hr)(3hr)	170→50→230→50 (2hr)(3hr)(3hr)
温度昇降速度 (°C/時間)	60	60	60	60
打撃時間間隔 (回数/時間)	3	6	1.5	0.75
打撃回数	6	6	6	6
回収効率(質量%)	63	52	72	96
回収製品純度	99.8%以上	99.8%以上	99.8%以上	99.8%以上
製品外観*1	白色	白色	白色	白色
製品外観*2	淡黄色	淡黄色	白色	白色

【0037】

*1 1サイクルでの製品外観

*2 15サイクル連続稼働後の製品外観

回収効率とは、析出した結晶に対する回収結晶の割合(質量%)を示す。

【0038】

表1から明らかなように、従来は捕集温度が低い場合には、回収率が低かった

が、冷却と昇温を組み合わせることにより、170℃で捕集した結晶であっても、回収効率が極めて高かった。

【0039】

また、製品の着色についても、従来は結晶析出面からの結晶の剥離が悪かったため、落下しない結晶が熱履歴により着色していたものと考えられ、実施例のように、低温で捕集した場合でも、回収率が高くなり、製品の着色の問題も解消された。

【0040】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、昇華性物質を従来よりも低温で捕集しても、冷却と昇温操作を組み合わせることにより、連続的に高い回収効率で昇華性物質を回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明に用いる多管式捕集器の一例を示す断面図である。

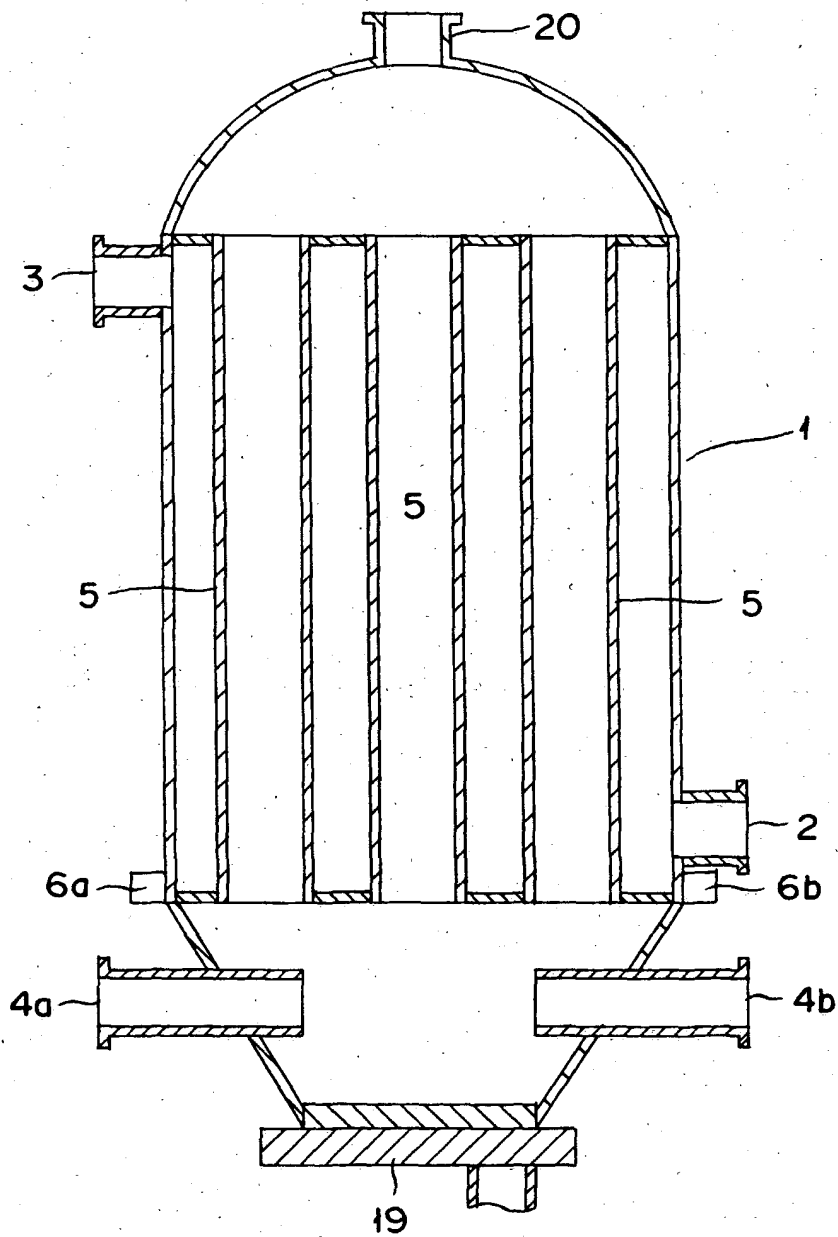
【符号の説明】

- 1…多管式捕集器
- 2…熱媒体入管
- 3…熱媒体出管
- 4 a、b…ガス導入管
- 5…冷却管
- 6 a、b…打撃装置
- 19…結晶排出装置
- 20…ガスの排出部

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶を着色させることなく、連続的に高い回収率で昇華性物質を回収する。

【解決手段】 昇華性物質含有ガスから該昇華性物質を結晶として析出・回収する工程において、結晶析出面の温度を結晶析出時の温度よりも下げる冷却操作と該析出面の温度を結晶析出時の温度より上げる昇温操作とを組み合わせることを特徴とする昇華性物質の回収方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒